

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-281331

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/30

G02F 1/1335

G02F 1/1337

(21)Application number : 08-092502

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 15.04.1996

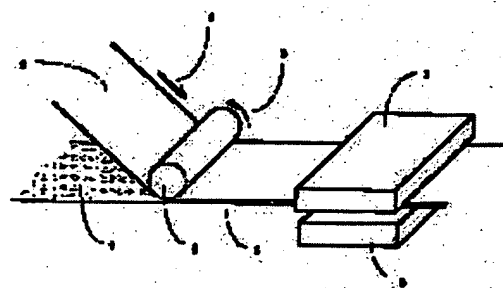
(72)Inventor : UCHIYAMA AKIHIKO
YATABE TOSHIAKI

(54) PRODUCTION OF OPTICAL ANISOTROPIC BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optically anisotropic body which is usable as an optical compensation film for a liquid crystal display device subjected to orientation control of oblique, twist and supertwisted orientation, etc., a high degree and has excellent optical characteristics with good productivity in a process for producing the optically anisotropic body by subjecting a polymerizable liquid crystal compd. of a thermosetting type to polymn. curing in a liquid crystal orientation state.

SOLUTION: A pair of substrates 1, 2 having surfaces at least one of which have flexibility and which are respectively subjected to orientation treatments are used. The polymerizable liquid crystal mixture contg. the polymerizable liquid crystal compd. is applied on the orientation treated surface of at least one substrate 1. The surface coated with the polymerizable liquid crystal mixture of the one substrate 1 and the orientation treated surface of the other substrate 2 are disposed to face each other and further, spacers are interposed between the substrates 1 and 2 and in this state, a pair of the substrates are stuck to each other while a pressure is applied thereon by using a revolving roll 3; thereafter, the polymerizable liquid crystal mixture is thermally cured in the oriented state of the liquid crystals, by which the orientation cured matter layer is



BEST AVAILABLE COPY

formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-281331

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/1335	5 1 0		G 0 2 F 1/1335	5 1 0
1/1337	5 2 0		1/1337	5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-92502

(22) 出願日 平成8年(1996)4月15日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 内山 昭彦

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 谷田部 俊明

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 光学異方体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱硬化型の重合性液晶化合物を、液晶配向状態において重合硬化させることにより、光学異方体を製造する方法において、傾斜、ねじれ、超ねじれ配向等の高度に配向制御された液晶表示装置用光学補償フィルムとして用いることのできる優れた光学特性を有する光学異方体を、生産性よく得る。

【解決手段】 少なくとも一方が可撓性を有し、かつそれぞれが配向処理された表面を有する一对の基板を用いて、少なくとも一方の基板の配向処理面上に、重合性液晶化合物を含有する重合性液晶混合物を塗布し、一方の基板の重合性液晶混合物塗布面と他方の基板の配向処理面とを向かい合わせにし、さらに基板間にはスペーサを介した状態で、回転ロールを用いて圧力を加えながら一对の基板を貼り合わせ、その後重合性液晶混合物を液晶配向状態において熱硬化させて配向硬化物層とすることで、光学異方体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化型の重合性液晶化合物を、液晶配向状態において重合硬化させることにより、光学異方体を製造する方法において、少なくとも一方が可撓性を有し、かつそれぞれが配向処理された表面を有する一対の基板を用いて、少なくとも一方の基板の配向処理面上に、重合性液晶化合物を含有する重合性液晶混合物を塗布し、一方の基板の重合性液晶混合物塗布面と他方の基板の配向処理面とを向かい合わせにし、さらに基板間にはスペーサを介した状態で、回転ロールを用いて圧力を加えながら一対の基板を貼り合わせ、その後重合性液晶混合物を液晶配向状態において熱硬化させて配向硬化物層とすることで、光学異方体を製造することを特徴とする光学異方体の製造方法。

【請求項2】 重合性液晶混合物は、アクリレート基および/またはメタクリレート基を備えた重合性液晶化合物を含有する物であることを特徴とする請求項1記載の光学異方体の製造方法。

【請求項3】 重合性液晶混合物は熱重合開始剤を含有し、重合性液晶混合物を熱硬化させる温度は、熱重合開始剤の半減期が1～30分になる温度であり、かつ重合性液晶混合物が液晶状態となる温度であることを特徴とする請求項2記載の光学異方体の製造方法。

【請求項4】 スペーサは、基板を貼り合わせる前に予め少なくとも一方の基板の表面上に固着させておくことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学異方体の製造方法。

【請求項5】 スペーサは形状が球状の物を用い、かつスペーサは配向硬化物層中での含有密度を1平方mm中に20～200個とし、かつ配向硬化物層中での分散状態を1平方mm中に5個以上凝集した状態のスペーサ群の数を1個以下とすることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光学異方体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法により製造された光学異方体から、少なくとも一方の基板を除去し、少なくとも残った配向硬化物層を、新たに用意した可視光透過性基板上に積層したものを光学異方体とすることを特徴とする光学異方体の製造方法。

【請求項7】 可視光透過性基板は、リタデーションが10nm以下の透明樹脂フィルムであることを特徴とする請求項6記載の光学異方体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱硬化型の重合性液晶化合物を、液晶配向状態において重合硬化させることにより、光学異方体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶表示素子は、薄型軽量、低消費電力という大きな利点を持つため、パーソナルコンピュータやワードプロセッサ、携帯型電子手帳等の表示装

置に積極的に用いられている。液晶表示素子の原理は数多く提案されているが、現在普及している液晶表示素子のほとんどは、ねじれネマチック型の液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方式は、複屈折モードと旋光モードの2つの方式に大別される。

【0003】 複屈折モードであるスーパーツイストネマチック（STN）方式は急峻な電気光学特性を持つことにより、単純マトリックスで駆動できるため、比較的低価格で市場に供給されているが、かかる方式では偏光板を介して直線偏光とした入射光が液晶セルによる複屈折で楕円偏光となり、それを偏光板を介して見た場合にはディスプレイが着色して見えるといった問題がある。そのため、液晶セル透過後の楕円偏光を直線に戻して着色を防止すべく、液晶セルと偏光板の間に延伸フィルム等からなる位相差板を介在させるF-STN方式が提案されている。

【0004】 このような位相差板としては、ポリカーボネートフィルム等を一軸延伸した一軸配向フィルムや、特開平3-87720に記載があるような高分子液晶を用いたねじれネマチック構造を配向固定したもの等がすでに提案されている。

【0005】 一方、旋光モードであるツイストネマチック（TN）方式は90°のねじれネマチック液晶からなり、応答速度が数十ミリ秒と速く、高いコントラスト比と良好な階調表示性を示すことから、薄膜トランジスタ等のスイッチング素子を各画素ごとに配備した液晶表示素子として、液晶テレビ等の高精細、高速性が要求される用途で使用されている。

【0006】 STN方式と同様にTN方式にも視角の方向により、コントラストが異なる等の問題があるが、TN方式の液晶表示素子の視角特性を改善するいくつかの方法がすでに提案されている。位相差板による視角補償方式はその1つであり、具体的な例としては、膜厚方向の屈折率が面内方向の屈折率より小さい光学的に負の2軸性光学補償フィルムをTN方式に用いることが提案されている。かかる負の2軸性光学補償フィルムについてより具体的に提案している例としては、第16回液晶討論会講演予稿集P236がある。ここでは2枚の偏光板の間にTN方式液晶セルと、ポリカーボネートを材質とした一軸性位相差フィルムを、光学軸が直交するように2枚積層されたものを配置することにより、視角特性を改善する方法を提案している。

【0007】 さらに他の方法としては、特開平6-82779号公報に示されるように、無機層状化合物を用いる方法が開示されている。

【0008】 また、TN方式の光学補償フィルムとしては他に傾斜配向が好ましいことが、特開平6-75116号公報、特開平6-250166号公報に示されている。ここではこのような高度に配向制御された光学補償フィルムの具体的な材料、製法に対しての記載に乏し

い。

【0009】また、先述の高分子液晶を用い10数回以上のねじれネマチック状態を配向固定させた超ねじれ配向したものを、TN方式における視野角補償板として用いる方法は、Society for information display international symposium, Digest of technical papers volume XXIII, p401(1992)に提案されている。この位相差板は負の2軸性屈折率異方性を有することを特徴としている。

【0010】これら複雑な光学特性を有する光学補償フィルムを得るために、室温でネマチック状態となるアクリレート液晶を配向処理されたガラスセルの間に挟持し、配向状態のまま紫外線硬化させ、硬化後にガラスセルの少なくとも一方を剥がし、光学補償フィルムを得るという方法が第20回液晶討論会講演予稿集p216～p219(1994)において報告されている。

【0011】STN、TN方式液晶表示装置の画質向上に伴い、すでに述べてきたように光学補償フィルムに対して、STNの色補償に必要な光学特性である一軸性といった単純な光学特性から、傾斜配向、ねじれ、超ねじれ配向等より複雑な光学特性が要求されるようになってきている。STNにおいては旋光分散補償も可能であるという点で、ねじれ配向した光学補償フィルムが有効であることはすでに公知である。また、TNにおいては先述の超ねじれ配向フィルムや負の2軸性フィルム等が視野角特性向上に有効であることも公知である。このように、液晶表示装置の光学補償フィルムにおいて、それを構成する好ましい光学異方体の特性についてはすでにかなりの部分公知となっているが、それを実際に製造するための材料、製法の点に問題があり光学特性及び量産性の点で満足するものは得られていないのが現状であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】光学補償フィルムを形成する光学異方体の傾斜、ねじれ、超ねじれ配向等より複雑な光学特性に対しては高分子液晶を用いる方法が提案されている。これは高分子液晶樹脂を適当な溶媒に溶かし、配向処理がしてある支持体上に製膜後、一度液晶状態となる高温領域まで加熱後、冷却することにより液晶状態を配向固定させ、ねじれ配向や一軸配向等を得るという方法であるが、高分子液晶を扱っているが故に高温処理が必要なこと等諸問題があり生産性に問題がある。

【0013】また、第20回液晶討論会講演予稿集p216～p219(1994)に記載の方法では、ガラス等支持体の間にアクリレート液晶を挟持させ光重合させる必要があることから、大面積化が困難であり、さらにロールツウロール等連続生産が困難であるといった欠点があった。

【0014】本発明はかかる課題を解決して、傾斜、ね

じれ、超ねじれ配向等、従来からある高分子一軸延伸フィルム等では達成困難なより高度に配向制御された液晶表示装置用光学補償フィルムとして利用できる光学異方体及びその製造法の提供を目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の光学異方体の製造方法は、熱硬化型の重合性液晶化合物を、液晶配向状態において重合硬化させることにより、光学異方体を製造する方法において、少なくとも一方が可撓性を有し、かつそれぞれが配向処理された表面を有する一対の基板を用いて、少なくとも一方の基板の配向処理面上に、重合性液晶化合物を含有する重合性液晶混合物を塗布し、一方の基板の重合性液晶混合物塗布面と他方の基板の配向処理面とを向かい合わせにし、さらに基板間にはスペーサを介した状態で、回転ロールを用いて圧力を加えながら一対の基板を貼り合わせ、その後重合性液晶混合物を液晶配向状態において熱硬化させて配向硬化物層とすることで、光学異方体を製造することを特徴としている。

【0016】本発明で用いる重合性液晶混合物としては、熱硬化型の重合性液晶化合物を含有する物である。なおここで重合性液晶混合物としては、1種類の重合性液晶化合物のみからなる物であっても良い。

【0017】こうした本発明で用いる重合性液晶混合物は、アクリレート基および/またはメタクリレート基を備えた重合性液晶化合物を含有する物であることが好ましい。重合性官能基としては他にいくつか知られているが、アクリレート基、メタクリレート基を有する重合性液晶は、重合に際して脱離化合物等を発生しない等の特徴を有している。そしてこうした重合性液晶化合物の1分子中におけるアクリレート基および/またはメタクリレート基の数は、1つまたは2つであることが好ましい。

【0018】本製造方法の概念では、液晶配向状態において熱硬化が進行し、理想的には熱硬化後においてその配向状態が固定化されることであるので、この概念を満足するような液晶状態をとっていれば、液晶状態には特に限定はないが、好ましくはネマチック状態、カイラルネマチック状態である。これらは配向の制御性が容易である点で他の液晶状態より優れている場合が多い。熱硬化中に結晶状態または等方状態である場合には、硬化後に液晶表示装置として用いられる光学補償板として十分な配向状態を得ることは困難である。また、熱硬化中は良好な配向状態をしていても、硬化後に配向が大きく乱れてしまい、液晶表示装置用光学補償板として必要な光学異方性を保持できないような重合性液晶は使用することができない。

【0019】カイラルネマチック状態を得るためにはネマチック状態をとる重合性液晶にカイラル液晶を混合させることによっても得られるが、この際、カイラル液晶

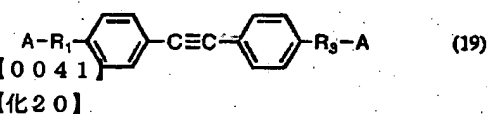
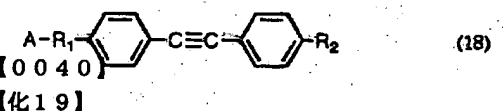
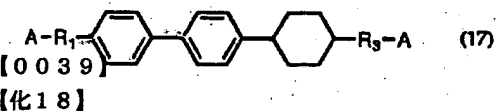
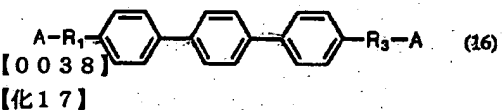
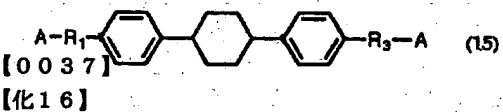
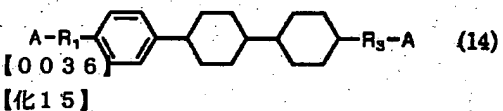
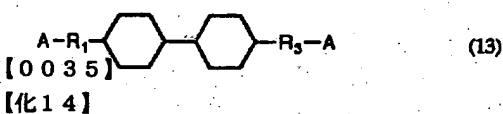
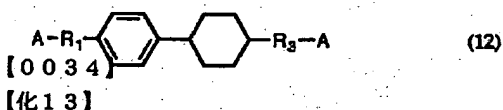
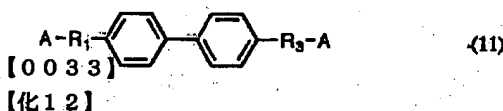
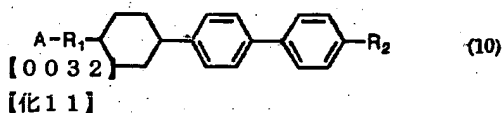
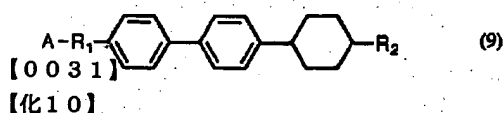
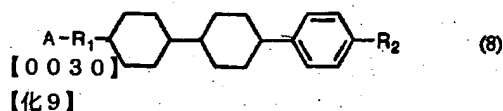
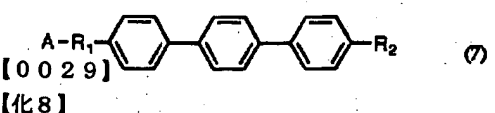
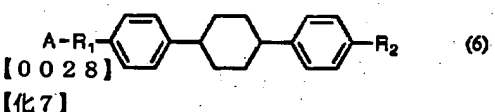
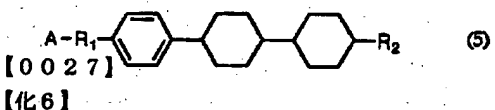
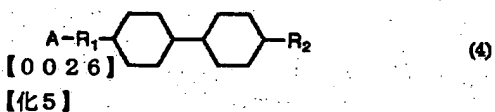
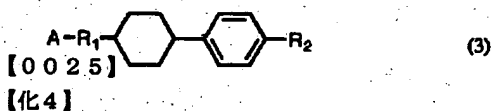
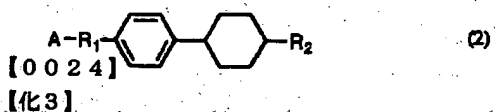
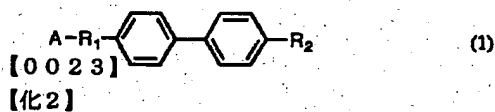
の混合量がネマチック液晶に対して10重量%以下であるならば、このカイラル液晶は必ずしも重合性である必要はない。

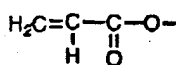
【0020】重合性液晶混合物がとる配向状態としては、ホモジニアス配向、ねじれ配向、ホメオトロピック配向、傾斜配向、デイスコティック液晶を用いた配向や、これらの複合体が考えられる。適当な重合性液晶混合物を選択することにより、これらの配向状態は熱硬化後にはほぼ配向固定される。

【0021】アクリレート基、メタクリレート基を有する重合性液晶化合物として好ましい物を、以下の化学式(1)～(19)に示す。これらを単独で用いた場合、製膜性や硬化後の光学特性等に不都合が生じる場合には、混合物であってもよい。硬化後に測定光400nm～700nmの間において透過率80%以上であることが必要でありより好ましくは85%以上であるが、本発明はこれらの構造式に限定されない。これら構造を有するものは上記特性を有すれば単独でも使用し得るが、そうでない場合にはブレンドにより最適化される。

【0022】

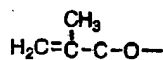
【化1】





or

(20)



【0042】ただし、上記化学式(1)から(19)において、 R_1 、 R_3 は炭素数8以下の直鎖アルキル基、直鎖アルコキシ基、またはその部分は直接結合であり、 R_2 は炭素数10以下のアルキル基、炭素数10以下のアルコキシ基、シアノ基、フッ素、塩素、または水素である。さらにまた化学式中のAは、化学式(20)で示されるように、アクリレート基またはメタクリレート基を指す。

【0043】上記化合物の一部はCONFERENCE RECORD OF THE 1994 INTERNATIONAL DISPLAY RESEARCH CONFERENCEの161～164頁や、特開昭62-70406号公報等にも記載されている。

【0044】重合性液晶化合物の重合方法としてはいくつか考えられるが、本発明では重合性液晶混合物が液晶状態において熱硬化を進行させることを特徴としている。また、熱硬化を効率よく進行させるためには熱重合開始剤を添加することが好ましい。熱重合開始剤としてはケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアルシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート等有機過酸化物が好適に用いられるがこれらに限定されない。これら熱重合開始剤の量としては、重合性液晶に対して3重量%以下とすることが好ましく、また、熱重合開始剤の量が少なすぎても反応の効率が悪くなるので熱重合開始剤量の下限は0.01重量%以上が好ましく、より好ましくは0.05重量%以上である。

【0045】本発明の製造方法では、配向処理された一対の基板上の少なくとも一方に、重合性液晶混合物を塗布する。ただし光学層である配向硬化物の膜厚制御は、次の工程である重合性液晶混合物が一対の基板間にスペーサを介して挟持される工程において行われるため、塗布の際には厳密に制御する必要はない。異物や泡等の混入を防げるのであればダイコーティング法等、公知の塗布技術を用いることが出来る。重合性液晶混合物が液晶状態または等方状態において塗布することが好ましい。

【0046】また、配向処理された基板との濡れ性の改善や発泡等を防ぐために、重合性液晶混合物に少量のレベリング剤や消泡剤を混入させても良い。ただし、これらは配向性を乱す場合があるので、重合性液晶混合物に対して0.5重量%以下とすることが好ましい。

【0047】本発明において重合性液晶混合物を挟持する基板は、表面が配向処理された物を用いる。これは熱

硬化前の重合性液晶混合物を液晶状態において配向させるために必要である。配向処理としては、ポリイミド、ポリビニルアルコール等配向膜を基板上に形成した後、ラビング処理を行う方法、または、二酸化ケイ素斜め蒸着膜等の公知の方法を用いることができる。もちろん、必要に応じて基板上に接着層や耐溶剤層を設け、その上に配向膜を形成しても良い。また基板にもよるが、これら配向膜を設けずに基板に直接ラビング処理をしたものを用いても良い。

【0048】なおこうした基板は、重合性液晶混合物を均一に配向させるために、表面粗さが所定の値以下であることが好ましい。すなわち基板上の凹凸高さの最大最小値の差が、100平方cmの面積当たりでは2μm以下であり、かつ1平方cmの面積当たりでは0.2μm以下であることが好ましい。この100平方cmの面積当たりでの条件は、基板が配向処理された後での満足していることが好ましい。あるいはさらに微小な表面粗さの条件としては、位相差シフト干渉法を測定原理に用いている測定器(例えばWYCO社製の商品名「TOPO-3D」)を用いて、基板表面上の辺の長さが256μmの正方形の範囲内を、1μm間隔で測定したときに得られる中心線平均粗さとして定義されるRaの値が、10nm以下であることが好ましい。

【0049】また本発明において、少なくとも一方の基板は可撓性が必要である。本発明の製造方法ではロール圧力により一対の基板間に重合性液晶混合物が挟持される工程において、重合性液晶混合物の膜厚を均一に保ちながら一対の基板を貼り合わせる。このために、少なくとも一方の基板が可撓性である必要がある。ここで言う可撓性基板とは、プラスチックフィルムやスチールベルトのような折り曲げが可能な基板のことを指す。このような基板の材料としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリイミド、アラミド、トリアセチルセルロース、ステンレスベルト等が用いられる。

【0050】一方、上記の可撓性基板以外の基板としては重合性液晶混合物を均一に配向させることが可能であれば、材質としては特に限定はないが表面性は先述したとおりの特性を有していることが好ましい。また、配向処理は上記の可撓性基板と同様に行うことができる。

【0051】重合性液晶混合物は、配向処理された一対の基板間に、スペーサを介して挟持される。ここでスペーサとしては、球状の物、棒状の物、あるいは厚さ数μmから数10μm程度のポリマーの壁をマトリクス状に形成した物を用いることができる。中でも球状スペーサは、棒状スペーサなどに比べて占有面積が小さくて済み、またその生産性・入手性を良いことから好まし。そしてこうした球状スペーサの材質としては二酸化ケイ素、樹脂架橋共重合体等、またはこれらに熱可塑性樹脂

を薄くコーティングした固着型スペーサ等公知のものを使用できる。

【0052】そしてこうした球状スペーサは、配向硬化物層中での含有密度を1平方mm中に20個以上200個以下とし、かつ配向硬化物層中での分散状態を1平方mm中に5個以上凝集した状態のスペーサ群の数を1個以下とすることが好ましい。スペーサの含有密度や分散状態の密度がこれ以上高いとスペーサが凝集しやすくなり、また、散乱光が多くなる等の不都合が生じる場合がある。そして含有密度が上記の値以下では、膜厚を均一に制御することが困難である。

【0053】こうしたスペーサの散布法としては、液晶表示装置においてスペーサを散布する方法としてすでに公知のフロン/アルコール等の溶剤とともに混合させてノズルより散布する湿式散布法、スピンコートによる方法あるいは乾式法等を用いることができる。スペーサ散布は重合性液晶混合物を挟持する基板の少なくとも一方でよい。

【0054】さらにまた散布したスペーサを固着させる方法としては、配向膜に混ぜて基板に塗布する方法、または、二酸化ケイ素、樹脂架橋重合体等に熱可塑性樹脂を薄くコーティングした固着型スペーサを用いて、スペーサ散布後熱処理を行う方法により基板上にスペーサを固着させることができる。なおこうしたスペーサの固着は、基板を貼り合わせる前に予め少なくとも一方の基板の表面上に行っておくことが、生産性の点から好ましい。

【0055】本発明の製造方法により、ロールツウロール等連続生産を行うことが可能であるが、もちろん1枚毎の枚葉製膜も可能である。ロール圧力により重合性液晶混合物が、一対の基板間にスペーサを介して挟持される工程および、重合性液晶混合物を液晶配向状態において光硬化させ配向硬化物層とする工程の例を、図1（連続処理の場合）と図2（枚葉処理の場合）に示す。

【0056】図1中で、1は重合性液晶混合物とスペーサとを載せ配向処理された基板、2は可撓性と硬化光透過性を有し配向処理された基板、3は基板貼り合わせ用のロール、4は基板2の搬送方向、5は貼り合わせ用ロール3の回転方向、6は重合性液晶とスペーサが挟持された状態の一対の基板、7と8はヒータである。

【0057】また図2中で、21は重合性液晶混合物とスペーサとを載せ配向処理された基板、22は可撓性と硬化光透過性を有し配向処理された基板、23は基板貼り合わせ用のロール、24は貼り合わせ用ロール23の回転方向、25は基板貼り合わせ用のロール23の移動方向、26と27は重合性液晶とスペーサが挟持された状態の一対の基板、28はヒータである。

【0058】ロール圧力により重合性液晶混合物が、一対の基板間にスペーサを介して挟持される工程において、重合性液晶混合物は、液晶状態または等方状態であ

る必要があるが、より好ましくは等方状態である。なおその際に重合性液晶混合物の温度制御は、赤外線ヒーターやフィルムに温風を当てる方法等公知の方法を利用し得る。

【0059】重合性液晶混合物を熱硬化させる温度としては、該重合性液晶混合物が液晶状態である温度において行うことが必要である。これらは熱重合開始剤の半減期と温度との関係で決定されるが、用いる熱重合開始剤の半減期が1分以上30分以下の温度であり、かつ重合性液晶混合物が液晶状態となる温度において熱硬化させることがより好ましい。半減期が1分未満では反応が早すぎて硬化後に十分な配向状態を得られない場合があり、一方、半減期が30分より大きい場合には生産性に劣る。

【0060】ロールの材質としては、ステンレス等の金属や、ゴム、シリコン等が好適に用いられる。ロール表面は出来るだけ平滑であることが好ましい。また、ロールの温度を可変としても良い。

【0061】配向硬化物層の膜厚は、用いる重合性液晶混合物の特性や目的とする光学特性により変化するものであるが、0.1 μ m以上50 μ m以下にあることが好ましい。0.1 μ m未満では十分な光学特性を得ることが困難である場合が多く、一方、50 μ mより大きい場合には、均一に配向させることが困難となる場合がある。

【0062】重合性液晶混合物を液晶配向状態において熱硬化させ配向硬化物層とする工程の後、配向硬化物層の安定化のため熱処理を行ってもよい。

【0063】また、耐熱性の点で、配向硬化物は130℃以下の温度領域において液晶状態または結晶状態とならないものが好ましい。

【0064】本発明の光学異方体としては、重合性液晶混合物を液晶配向状態において光硬化させ配向硬化物層とする工程の後、配向硬化物を挟持している一対の基板のうち、いずれか一方の基板を剥離させてもよい。こうして得られる光学異方体は、より広範な形態での利用が可能となる。

【0065】なお剥離工程では、一方の基板が剥離され、他方の基板の側に配向硬化物が残る状態にする。そこでこの状態を得るためには、配向硬化物層とそれぞれの基板との接着力が異なることが好ましい。片側の基板のみにより強い接着力を付与するために、基板配向処理前後にコロナ放電処理や、紫外線オゾン処理等を行ってもよい。また、配向膜として片側の基板のみに剥離性の配向膜を用いてもよい。

【0066】こうして片側のみ基板を備えた配向硬化物層を、別の可視光透過性基板上に転写してもよい。ここで言う可視光透過性基板とは、液晶表示装置において通常用いられるガラス基板、偏光板、偏光板の保護フィルム、位相差フィルム、プラスチックシート基板、プラ

スチックフィルム基板等を指す。可視光透過性基板としては偏光板を除いては、測定波長400nm~800nmの範囲において透過率が80%以上、ヘイズ値は1%以下であることが好ましい。本発明における配向硬化物層は光学的異方性を有することから、これ単独でも光学補償をすることが可能であるが、本発明の利用形態としてはこれらの可視光透過性基板上に配向硬化物層を積層した形態で用いることが好ましい。

【0067】可視光透過性基板としては、下記の特性を有する透明樹脂フィルムを用いることが好ましく、すなわちここでいう透明樹脂フィルムとは、延伸されて光学的異方性を有する液晶表示装置において用いられる位相差フィルム、あるいはまた、光学的異方性を表すリタレーションが590nmの光で測定した値で10nm以下の光学的にほぼ等方と言えるフィルムのことである。前者の配向硬化物層と延伸された位相差フィルムとの積層では、複合的な位相差フィルムを形成することができる。後者の光学的に等方な透明樹脂フィルムとの積層では、配向硬化物層のみの光学的異方性を利用した光学補償板を形成することができる。こうした透明樹脂フィルムの材質としてはポリアリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロース等が好適に用いられる。

【0068】配向硬化物層を可視光透過性基板上に転写積層する方法としては、可視光透過性基板上に接着層を設け、配向硬化物層と貼り合わせ、その後配向処理された基板のみ剥離する方法が好適に用いられる。あるいは図3に示す方法も用いることができる。すなわち、まずは配向処理された基板31上に配向硬化物層31を形成する(図3(a))。次に配向硬化物層31上に接着層33を形成する(図3(b))。その後接着層33上に可視光透過性基板34を貼り合わせる(図3(c))。そして最後に配向処理された基板31のみ剥離する(図3(d))。なおこうした際に、接着層としてはアクリル系樹脂等が好適に用いられる。転写工程はロールツウロール等連続生産、または一枚毎の枚葉製膜でも良い。

【0069】なお重合性液晶混合物を挟持する一対の基板のうち、少なくとも一方が上記の可視光透過性基板であるならば、転写せずとも光透過性基板/配向硬化物層または、光透過性基板/配向硬化物層/光透過性基板といった構成を含む光学異方体を得ることが可能である。

【0070】本発明の光学異方体は配向硬化物層がその作用素子ではあるが、液晶表示装置において用いられるガラス基板、プラスチック基板、延伸位相差フィルム等の透明支持体との積層体であってもよい。さらに、これら基板と反対側の配向硬化物層上に、耐環境性に優れたハードコート層を設けても良い。このハードコート層には特に限定はないが、配向硬化物層との接着性を考えて、アクリル系架橋性樹脂が好ましい。配向硬化物層の透過率は550nm測定光で80%以上、ヘイズ値では

1.5%以下であることが好ましい。

【0071】なお後述の実施例と比較例においては、次のようにして特性の評価を行っている。リタレーションは、多波長複屈折率測定装置(日本分光(株)製の商品名「M-150」)により評価した。透過率は、分光光度計((株)日立製作所製の商品名「U-3500」)を用いて評価した。ヘイズ値は、日本電色工業(株)の商品名「COH-300A」を用いて評価した。表面粗さは、位相差シフト干渉法を測定原理に用いているWYCO社製商品名「TOPO-3D」を用いて評価した。その際に、40倍の倍率基板表面上の辺の長さが256μmの正方形の面を1μm間隔で測定したときに得られる中心線平均粗さとして定義した。

【0072】

【実施例1】

<1> 配向処理された基板の作製とスペーサの散布
一対の基板としては、配向処理された基板としてのガラス基板と、可撓性を有しかつ配向処理された基板としてのフィルム基板を、次のようにして作製した。

【0073】まず配向処理された基板は、次のようにして作製した。初めに、ポリイミド(日産化学工業(株)製の商品名「SE1180」)を固形分が2.5重量%となるようにしたNメチルピロリドン溶液を用意した。この溶液を、表面を研磨した5cm×7cmでかつ厚さ1.1mmのガラス基板上にスピンコート法で塗布した。その後、120℃で1時間の熱処理を行った。こうして、厚さ50nmのポリイミド膜が形成されたガラス基板を得た。このガラス基板上のポリイミド膜の表面粗さを測定したところ、1.2nmであった。その後ラビング処理を行って、ガラス基板上にポリイミド配向膜を得た。

【0074】また可撓性を有しかつ配向処理された基板は、次のようにして作製した。そのためにまずは、フィルム基板上に耐溶剤層としてアクリル系硬化樹脂層を形成した。ここでフィルム基板としては、5cm×8cmでかつ厚さ100μmの溶液製膜法で作成され、590nm測定光で測定した $\Delta n \cdot d$ が2nmのポリカーボネートフィルムを用いた。ポリカーボネートとしては、帝人化成(株)製の商品名「C1400」を用いた。アクリル系硬化樹脂層は、材料溶液をドクターナイフを用いてフィルム基板上に塗布し、これに紫外線を照射して硬化させることで形成した。ここでアクリル系硬化樹脂層用の材料溶液としては、信越化学工業(株)製の商品名「X-12-2450」：商品名「DX-2400」=100:3溶液を用いた。また紫外線の照射は、測定波長350nmで1平方cm当たり50mWの強度を有する紫外線ランプを用いて、これを5分間照射した。こうして厚さ4μmのアクリル系硬化樹脂層を積層した。

【0075】その後、アクリル系硬化樹脂層上に前述のポリイミド「SE1180」のNメチルピロリドン溶液

をスピンコート法により塗布し、さらに熱処理した。こうして厚さ50nmのポリイミド膜が形成されたフィルム基板を得た。このフィルム基板上に積層されたポリイミド膜上の表面粗さは2.3nmであった。その後ラビング処理を行って、フィルム基板上にポリイミド配向膜を得た。

【0076】スペーサとしては、直径4μmの球状スペーサ（積水ファインケミカル（株）製の商品名「マイクロパールSP-204」）を用いた。これをイソプロピルアルコール中に超音波分散させ、そのアルコール分散液をスピンコート法によりガラス基板の配向膜上に散布した。スペーサの分散状態は、基板中央を1cm間隔で5点、顕微鏡により測定した。平均スペーサ分散数は1平方mm当たり102個であり、それぞれの観測点でも5

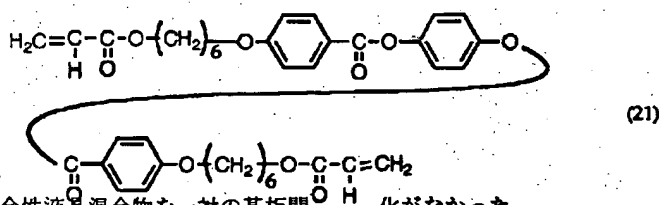
個以上凝集したスペーサは1個以下であった。

【0077】<2> 重合性液晶混合物の作製

化学式（21）で表され、昇温過程では105℃から150℃の間でネマチック状態、室温から105℃以下では結晶状態となる重合性液晶を公知の方法で合成し、熱重合開始剤としては日本油脂（株）社製のパーオキシケタール系の商品名「パーヘキサC」を0.5重量%加えたものを重合性液晶混合物とした。この熱重合開始剤の半減期は130℃で12分である。この半減期はもとの過酸化物が分解して、その活性酸素量が半分になるまでに要する時間とした。

【0078】

【化21】



【0079】<3> 重合性液晶混合物を一对の基板間に挟持

前述のとおりに作製したガラス基板とフィルム基板とを、配向膜面を向かい合わせにし、重合性液晶混合物を基板間に挟持させつつ、図2に示すように回転ロールで押さえつけて圧力を加えながら貼り合わせた。

【0080】その際、スペーサが散布してあるガラス基板を下側に配置した。またガラス基板上のロール貼り合わせ開始位置には、先に作製しておいた重合性液晶混合物0.1gを、ロールと基板との相対的な移動進行方向とは垂直方向に幅1cm、平行方向に長さ4.5cmの範囲で塗布した。さらに塗布の際の温度は、重合性液晶混合物が等方となる153℃にした。またここで回転ロールとしては、直径30mm、長さ25cm、材質はゴム製の物を用いた。ロール圧力は、1平方cm当たり2.3kgfで一定とし、上下の基板温度は153℃で一定、ロールが進む方向に液晶が一軸配向するようにラビング配向処理がアンチパラレルとなるように貼り合わせた。

【0081】<4> 重合性液晶混合物を液晶配向状態において熱硬化

基板間に挟持された重合性液晶混合物を、130℃の温度の配向状態において、15分間熱重合を行い硬化させた。

【0082】こうして得られた光学異方体は、配向状態を観察したところ一軸配向していることを確認した。また得られた配向硬化物層の $\Delta n \cdot d$ は測定光590nmで535nmであった。また、550nmの光で測定して透過率は85%、ヘイズ値は0.6%であった。また、フィルム基板を剥離しても光学特性にはほとんど変

化がなかった。

【0083】

【実施例2】スペーサとして、直径4μmの熱固着型スペーサ（触媒化成工業（株）製の商品名「AW2」）を用いて、スペーサ散布後に120℃の熱処理を30分間行ったこと以外は、実施例1と同様に光学異方体を作製した。ただし最後に片側のフィルム基板のみは剥離除去した。

【0084】スペーサの分散状態は、基板中央を1cm間隔で5点、顕微鏡により測定した。平均スペーサ分散数は1平方mm当たり84個であり、それぞれの観測点でも5個以上凝集したスペーサは1個以下であった。

【0085】こうして得られた光学異方体の構成は、配向硬化物層／配向膜／光透過性基板としてのガラス基板であり、この光学異方体をクロスニコル下で観察したところ一軸配向していることを確認した。また、この光学異方体の590nmの光で測定したリタデーションは530nm、550nmの光で測定して透過率85%、ヘイズ値は0.7%であった。本光学異方体の耐久試験を行ったが、80℃500時間の環境においてもリタデーション、透過率、ヘイズ値には変化がなかった。

【0086】

【比較例1】実施例1で用いた配向処理されたガラス基板を作るのと同じ方法で、2枚の配向処理されたガラス基板を作製した。このガラス基板上の一方に実施例1と同様にスペーサーを散布した後、このガラス基板上に実施例1で用いた重合性液晶混合物を実施例1と同様に塗布し、実施例1と同様にローラーにより貼り合わせを行った。貼り合わせた直後の重合性液晶の配向状態は一軸配向しているものの膜厚ムラが大きいと、色ムラが非

常に大きい状態であり、実施例1と同様に熱硬化したが、硬化前の膜厚ムラが起因して非常に色ムラの目立つ光学異方体となってしまった。

【0087】

【発明の効果】本発明は、特定された官能基を有する重合性液晶を、少なくとも一方がフレキシブルな配向処理された一対の基板とロールの圧力により挟持、液晶配向中に熱硬化させることによる新規な光学異方体の製造方法及びそれにより製膜された光学異方体に関するものであり、この発明により複雑な光学特性を有する液晶表示装置用光学補償板を提供することができるといった効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】重合性液晶混合物を基板間に挟持して配向硬化物層とする工程（連続処理の場合）

【図2】重合性液晶混合物を基板間に挟持して配向硬化物層とする工程（枚葉処理の場合）

【符号の説明】

1 重合性液晶混合物とスペーサとを載せ配向処理さ

れた基板

2 可撓性と硬化光透過性を有し配向処理された基板

3 基板貼り合わせ用のロール

4 基板2の搬送方向

5 貼り合わせ用ロール3の回転方向

6 重合性液晶とスペーサが挟持された状態の一対の

基板

7 ヒータ

8 ヒータ

21 重合性液晶混合物とスペーサとを載せ配向処理された基板

22 可撓性と硬化光透過性を有し配向処理された基板

23 配基板貼り合わせ用のロール

24 貼り合わせ用ロール23の回転方向

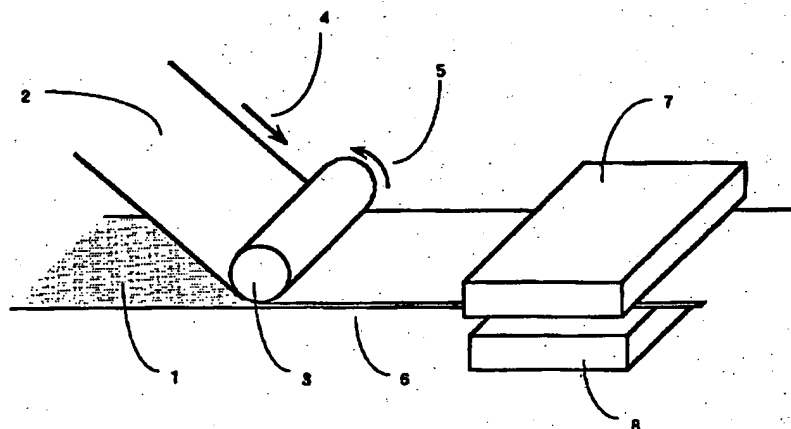
25 基板貼り合わせ用のロール23の移動方向

26, 27 重合性液晶とスペーサが挟持された状態の一対の基板

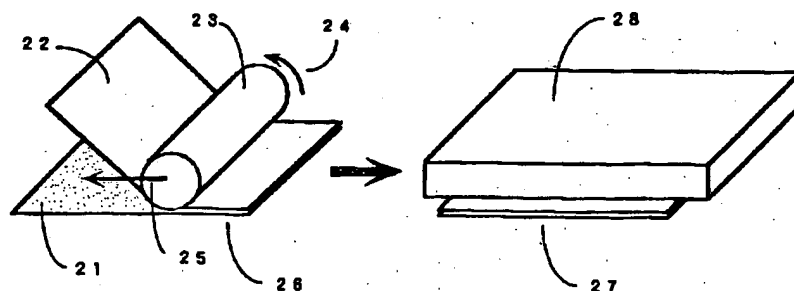
27 貼り合わせ用ローラ22の回転方向

28 ヒータ

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.